

プロトン付加フェニルアラニン・セリン二量体の非断熱項間交差経路

(¹ 北大院理・² JST-CREST・³ 北大院総合化学)

○山崎 馨^{1,2}・高木 牧人³・原湊 祐^{1,2}・前田 理^{1,2}・武次 徹也^{1,2}

タンパク質に強い紫外光 (UV) が照射されると構造変化が起き、皮膚の老化などの症状が生じる[1]。このような症状の予防・治療法を確立するには、タンパク質やその構成要素であるアミノ酸の光化学反応機構を解明することがその第一歩となる。Lorenz らは低温 (約 10 K) におけるナノ秒 UV ポンプ・IR プロブ分光法を用いて、OH- π 結合を持つプロトン付加フェニルアラニン・セリン二量体 PheH⁺/Ser の最低一重項励起 (S_1) 状態からの項間交差機構を調べた[2]。その結果、Band-origin 励起の場合に 59 ns であった S_1 状態の寿命が余剰振動エネルギー $E_{ex} = 532.6 \text{ cm}^{-1}$ (= 66 meV) を加えた場合に 63 ns に長くなるという、熱反応では見られない挙動を見いだした。本研究では、OH- π 結合を持つ PheH⁺/Ser の構造と余剰振動エネルギーにより S_1 状態の寿命が長くなる理由を量子化学計算によって解明することを目指す。

SC-AFIR 法[3]により DFTBA レベルで PheH⁺/Ser の S_0 状態における極小構造 (min) を網羅的に求め、B3LYP-D3/6-31G+(d,p) レベルによる構造最適化と非調和振動解析を行って実験[4]と比較することにより構造を決定した。TD-CAM-B3LYP/6-31G(d) レベルで S_1 min とその付近の S_1 状態と三重項状態とのポテンシャル交差を探索したところ、 T_5 ($n-\pi^*$) 状態との交差構造 T_5/S_1 が見つかった。図 1 に(TD-)CAM-B3LYP/6-31G(d)法で同定した構造を示す。Band-origin 励起の場合、励起分子は S_1 状態の振動基底状態付近に分布しており、 S_1 min とほぼ同じ 5.41 eV の相対エネルギーを持つ T_5/S_1 交差のみに直接アクセスすることが可能となる。 T_5/S_1 交差構造におけるスピン軌道相互作用の大きさは 0.96 cm^{-1} と見積もられ、数十から数百ナノ秒で項間交差が起こることが示唆される。一方、 $E_{ex} = 532.6 \text{ cm}^{-1}$ (= 66 meV) が注入されると振動励起により振動基底状態付近の分布が減少し、項間交差速度が遅くなって S_1 状態の寿命が延びると考えられる。

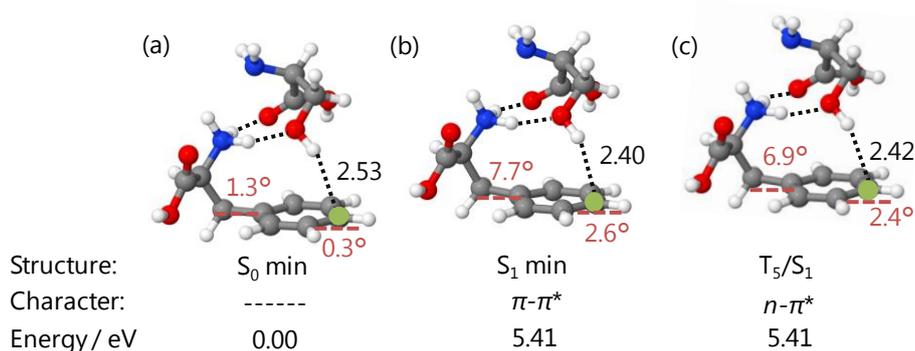


図 1 : OH- π 結合を持つ PheH⁺/Ser の項間交差過程に関与する構造とエネルギー。

参考文献 : [1] G. J. Fisher *et al.*, *Nature* **1996**, 379, 335; [2] U. J. Lorenz *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 14974; [3] S. Maeda *et al.*, *J. Comp. Chem.* **2014**, 35, 166; [4] U. J. Lorenz *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 11054.